

POROUS MATERIAL-HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE COMPLEX, ITS MANUFACTURE, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING IT

Patent number: JP9027352

Publication date: 1997-01-28

Inventor: MATSUMOTO MASAMITSU

Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA

Classification:

- **International:** H01M14/00; H01L31/04

- **European:**

Application number: JP19950296242 19951019

Priority number(s): JP19950135948 19950508; JP19950296242 19951019;
JP19940339453 19941229

Also published as:



EP0720189 (A2)

US5693432 (A1)

EP0720189 (A3)

Abstract of JP9027352

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high polymer solid electrolyte which has sufficient ion conductivity and excellent electrical connection even in porous material **SOLUTION:** High polymer solid electrolyte whose constituting components are at least a high molecular compound and electrolyte is present in pores of porous material so as to form a complex. Since no electrolyte is required, mechanical strength is large and no chance of liquid leak is allowed at all so that the complex can be applied to a photoelectric conversion element and a battery element which require long term stability and high reliability. Since ion conductivity is superior and electrical connection is excellent, the complex can be applied to the photoelectric conversion element which requires efficient ion transportation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-27352

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 14/00			H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	D

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-296242	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月19日	(72) 発明者	松本 雅光 滋賀県草津市西波川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-339453		
(32) 優先日	平6(1994)12月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-135948		
(32) 優先日	平7(1995)5月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 多孔性物質-高分子固体電解質複合体およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 充分なイオン伝導性を有し、かつ多孔性物質中でも電気的接続が良好な、高分子固体電解質を得ること。

【解決手段】 本発明は、多孔性物質の細孔内に、少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とする高分子固体電解質を存在させてなる複合体である。

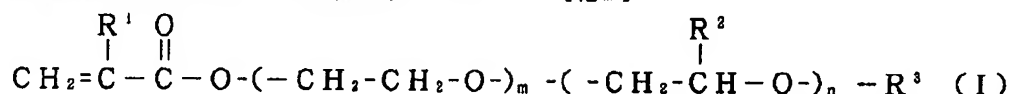
【効果】 本発明は、電解質溶液を必要としないため、機械的強度が大きく、しかも、液漏れの心配が全くないため、長期安定性および信頼性の高い、光電変換素子や電池素子などに応用することができる。また、本発明は、優れたイオン伝導性を有し、かつ電気的接続が良好であるため、効率よくイオンを輸送することが必要な光電変換素子に応用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔性物質の細孔内に、少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とする高分子固体電解質を存在させてなることを特徴とする複合体。

【請求項2】電解質が酸化還元系であることを特徴とする請求項1に記載の複合体。

【請求項3】酸化還元系が、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物からなる一対の物質であることを

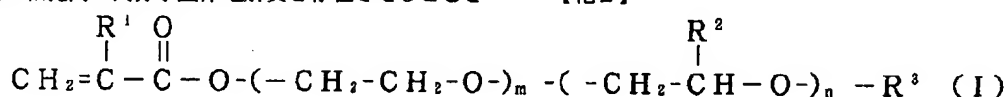


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種を重合してなる高分子化合物であることを特徴とする請求項5に記載の複合体。

【請求項7】多孔性物質が酸化チタンを主たる構成成分とすることを特徴とする請求項1に記載の複合体。

【請求項8】モノマーと電解質とを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させて多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させることを



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種であることを特徴とする請求項8または9に記載の複合体の製造方法。

【請求項11】請求項1ないし7のいずれかひとつに記載の複合体を用いてなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項12】請求項11に記載の光電変換素子を用いてなることを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔性物質の細孔内にイオン伝導性を有する高分子固体電解質を存在させた物質（以下、多孔性物質-高分子固体電解質複合体あるいは単に複合体と称する）およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、化石燃料資源の枯渇への懸念や、それらの使用による大気中の炭酸ガス濃度の上昇などが問題となり、クリーンで、資源枯渇の心配のない太陽電

特徴とする請求項2に記載の複合体。

【請求項4】電解質を溶解することができる溶媒を存在させてなることを特徴とする請求項1に記載の複合体。

【請求項5】高分子化合物が架橋構造を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の複合体。

【請求項6】架橋構造を有する高分子化合物が、一般式(I)；

【化1】

特徴とする複合体の製造方法。

【請求項9】酸化還元系の一方とモノマーとを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させ、次いで、前記の酸化還元系の残る一方を吸収させて、多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させることを特徴とする複合体の製造方法。

【請求項10】モノマーが、一般式(I)；

【化2】

池への期待が高まっている。しかし、これまで研究されてきたシリコンを用いた太陽電池は、原料である金属シリコンを製造するために多くのエネルギーを必要とするため、製造コストもさることながら、製造するために必要なエネルギーを回収するに必要な期間、エネルギーペイバックタイムが長いという問題がある。この問題を解決するため、テルル化カドミウムや、セレン化インジウム銅といった、化合物半導体の研究が盛んになっている。NATURE（第353巻、第737～740頁、1991年）に掲載された酸化チタン太陽電池もそのひとつである。この技術は、ルテニウム錯体によって増感された酸化チタン多孔質薄膜を電極とするもので、低コストであり、しかも、多量のルテニウム錯体を担持するため、高いエネルギー変換効率を示す。しかし、この技術では、対電極との電気的接続を電解質溶液によって行う湿式太陽電池であるため、液漏れなどの点で長期安定性能に問題があり、さらに製造工程の複雑化を招いている。このような問題点は、固体電解質を用いることで

解決される。従来より研究されている固体電解質として、高分子固体電解質が挙げられる。これは、ポリエチレンオキサイド、ポリフォスファゼンなどの高分子化合物中にアルカリ金属塩を溶解させたものであり特開平5-25353 などに見られるように、架橋構造を導入することで、機械的強度や、安定性を改善させようとした試みも行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの高分子固体電解質は、主として、リチウム電池などに応用する目的で開発がなされている。このとき、イオン伝導をになうのはリチウムイオンである。ところが、湿式太陽電池への応用を考えたとき、必要とされるのはヨウ素-ヨウ素三量体酸化還元系のような酸化還元物質のイオンの伝導である。酸化還元系を含有する高分子固体電解質として特開平5-295058などが挙げられるが、この場合でもイオン伝導をになうのは酸化還元物質ではなく、リチウムイオンである。また、高分子固体電解質を太陽電池に応用した例として1992年日本化学会春季年会に於けるワコム中研（講演番号2F725）の報告が挙げられるが、このとき用いられた高分子固体電解質はあらかじめ重合した高分子化合物に酸化還元系を含有させた物である。これは、高分子化合物を溶媒に溶解させた後、酸化還元系を溶解させる方法により作成されているが、分子の高さのために、酸化チタン多孔質体のような微細な細孔を持った膜中に充分含浸させることは困難であり、多孔質膜を電極に用いた場合、充分な電気的接続を得ることが困難である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、充分なイオン伝導性を有し、かつ多孔性物質中でも電気的接続が良好な、高分子固体電解質を得るべく研究を行った結果、（1）少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とする高分子固体電解質を多孔性物質の細孔内に存在させることにより所望の多孔性物質-高分子固体電解質複合体が得られること、（2）前記の複合体を製造する方法としては、モノマーと電解質とを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させて多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させる方法が好ましいこと、（3）本発明の複合体は、太陽電池などの光電変換素子として有用であることなどを見いだして本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は充分なイオン伝導性を有し、かつ優れた電気的接続性を有する複合体を提供することにある。また本発明は、前記の複合体を簡便かつ容易に製造する方法を提供することにある。さらに本発明は、前記の複合体を用いた、太陽電池などの光電変換素子を提供することにある。

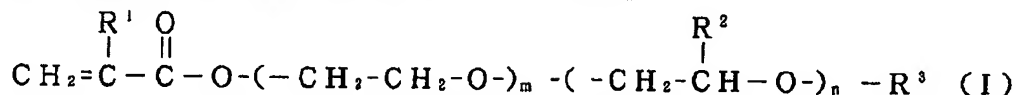
【0006】まず、本発明は、多孔性物質の細孔内に、少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とする高

分子固体電解質を存在させた複合体である。多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させると、高分子固体電解質を密接かつ強固に接合することができ、優れた電気的接続性を有することができる。本発明において、多孔性物質とは、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物などの無機化合物によって構成される固体、固体膜あるいは支持体に固定化した固体膜であって、固体あるいは固体膜中に微細な細孔を有する物である。すなわち、多孔性物質とは比表面積の大きな物質であり、多孔性物質が固体の場合、その比表面積は1gあたり1m²以上であり、多孔性物質が固体膜の場合、固体膜1m²あたりの比表面積は10m²以上、好ましくは100～10000m²程度である。より具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、チタン酸バリウム、窒化チタン、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、二セレン化インジウム銅、テルル化カドミウムなどが用いられるが、これらに限定される物ではない。また本発明における多孔性物質は、増感色素などの有機化合物、無機顔料、半導体などによって被覆あるいは修飾されていても良い。本発明においては、多孔性物質として、良好な光半導体物性を有する酸化チタンを主たる構成成分とする物質が好ましい。

【0007】本発明において、高分子固体電解質とは、少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とするものである。高分子化合物としては、高分子化合物自体が電解質を溶解してイオン伝導性を示すもの、あるいは、高分子化合物自体は電解質を溶解できないものであっても、電解質を溶解することができる溶媒を用いて、高分子化合物がイオン伝導性を示すようになるものを用いることができる。前者の高分子化合物としては、ポリエチレングリコール、主鎖にポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリフォスファゼン、ポリシランなどの構造を有し、側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物などを用いることができる。これらの電解質を溶解できる高分子化合物であっても、後述するように、電解質を溶解することができる溶媒を併用するのが好ましい。また、後者の高分子化合物としては、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリレートなどを用いることができる。

【0008】本発明においては、高分子化合物としては架橋構造を有するものが好ましい。架橋構造の無い高分子化合物では、分子内にアルカリ金属塩のような吸水性に富んだ分子があると、空気中の水分を吸収し高分子全体が機械的強度を失いやすい。また、イオン伝導性を向上させる目的で、有機溶媒を可塑剤として導入したときも同様に機械的強度を失いやすい。これに対して、架橋構造を有する高分子化合物は、いわゆるゲル状の化合物で、分子内に水分子や、有機溶媒のような可塑剤がある

ときにも、これらをネットワークの中に閉じこめる効果があり、機械的強度に優れている。本発明において、架橋構造を有する高分子化合物とは、高分子全体が架橋によりネットワークを構成しているものである。本発明では、架橋構造を有する高分子化合物を用いた高分子固体電解質を架橋型高分子固体電解質と称する。高分子化合物に架橋構造を持たせるためには、グリセリン、メチレンビスアクリルアミド、オリゴエチレングリコールジアクリレート、アルキルジアクリレートなどの多官能性基を有する架橋剤を用いるのが一般的である。高分子化合物としては、主鎖にポリアクリル酸、ポリメタクリル



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種を重合して得られる高分子化合物が、イオン伝導性が良好なため好ましい。

【0009】本発明において、電解質としては種々のものを用いることができるが、酸化還元系が特に好ましい。本発明でいう酸化還元系とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化型および還元型の状態で存在する一対の物質を意味し、例えば I_2 と LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物、あるいは I_2 とテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ビリジニウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩又はそれらを側鎖に持つ高分子化合物などの組み合わせにより構成されるヨウ素-ヨウ素化合物酸化還元系、 Br_2 と LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物、あるいは Br_2 とテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩又はそれらを側鎖に持つ高分子化合物などの組み合わせにより構成される臭素-臭素化合物酸化還元系、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。本発明においては、酸化還元系としては、ヨウ素とヨウ素化合物からなる一対の物質、あるいは臭素と臭素化合物からなる一対の物質が好ましい。

【0010】電解質の混合割合は、混合する高分子化合物への溶解度を限度として任意に選択することができる。一般に混合量が多いほど高いイオン伝導度を示す高分子固体電解質を得ることができるが、混合量が多すぎると、電解質による高分子ネットワークの疑似架橋現象

酸、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリフォスファゼン、ポリシランなどの構造を有し、側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物、もしくは、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリレートなどの高分子化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、主鎖もしくは側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物が好ましく、特に、一般式(I)；

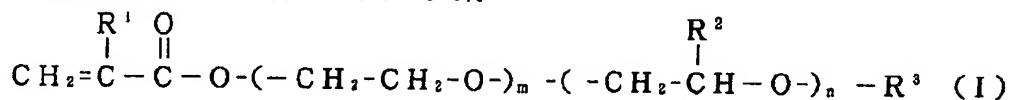
【化3】

が起こり、かえって伝導度が低下する場合がある。また、酸化還元系の平衡電位が問題になる場合は、必要な平衡電位が得られるよう混合量を調整することができる。

【0011】本発明においては、高分子固体電解質中に電解質を溶解することができる溶媒を存在させると、高分子固体電解質のイオン易動度および有効キャリアー濃度が向上し、結果として優れたイオン伝導性を有する高分子固体電解質が得られるため好ましい。本発明における電解質を溶解することができる溶媒とは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルオキサゾリノンなどのカーボネート化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができるが、これらに限定される物ではない。また高分子化合物と、電解質を溶解することができる溶媒の混合割合はその重量比において任意に設定できるが、0.5～10倍が好ましい。

【0012】次に、本発明は、前記の複合体を製造する

方法であって、モノマーと電解質とを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させて多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させる方法が好ましい。電解質として、酸化還元系を用いる場合には、酸化還元系の一方、特に還元状態の化合物が重合禁止剤として働き、モノマーの重合を阻害する場合がある。そこで本発明においては、酸化還元系の一方とモノマーとを多孔性物質中に含浸させ、次いで適当な方法で重合させ、次いで、前記の酸化還元系の残る一方を吸収させて、多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させる方法が好ましい。例えば、酸化還元系として、ヨウ素とヨウ素化合物とを用いる場合、ヨウ素は、ラジカル重合禁止剤として働くため、まずヨウ素化合物とモノマーとを含む混合物を多孔性物質中に含浸させ、次いで該モノマー混合物を重合させる。次にこのようにして得



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種を重合させたものを用いると、良好なイオン伝導性を示す架橋型高分子固体電解質が得られるため好ましい。さらにまた、本発明においては、電解質とモノマーとを含む混合物に、電解質を溶解することができる溶媒を存在させ、その後重合する方法が好ましい。

【0014】次に、本発明は、前記の複合体を用いてなる光電変換素子である。本発明において光電変換素子とは、電極間の電気化学反応を利用して、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子である。例えば太陽電池などに利用される本発明の光電変換素子とは、複合体を一方の電極とし、対電極を備えて光電変換素子とする。この光電変換素子に光を照射すると、複合体側の電極で、電子が発生し、電極間に設けられた電線を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、高分子固体電解質中の電解質を還元する。還元された電解質は、高分子固体電解質中をイオンとして移動して、もとの電極に戻り自らは酸化体に戻ることで、電子を複合体側の電極に戻す。このようにして、本発明の光電変換素子は、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる。

【0015】光電変換素子に本発明の複合体、特に架橋型高分子固体電解質を用いた複合体を用いると、優れたイオン伝導性を有しかつ電氣的接続が良好であるため、電解質溶液を用いた場合と同様に良好な変換効率を有する光電変換素子を得ることができる。さらに、電解質が固体であるため、液漏れなどの心配が無く長期安定性が向上する。

られたものをヨウ素と共に密閉容器中に置くと、容器中に拡散したヨウ素が高分子化合物中に吸収され、あらかじめ混合したヨウ素化合物と酸化還元系を形成して、本発明の複合体を製造することができる。また、本発明の複合体を光電変換素子に適用する場合には、光電変換素子を構成する対電極に酸化還元系の残る一方を塗布あるいは蒸着などの方法により担持させておくこともできる。本発明において、モノマーの重合法としては、加熱重合法、光重合法、電気化学的重合法、電子線重合法などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】また、モノマーを重合させて得られる前記の高分子化合物としては、一般式(I)；

【化4】

【0016】

【実施例】さらに本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】実施例1

モノマーとして、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル(日本油脂化学社製 プレンマーPE350)1gと、電解質を溶解することができる溶媒として、エチレングリコール1gと、重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(日本チバガイギー社製 グロキュア1173)20mgを含有した混合溶液に、ヨウ化リチウム500mgを溶解し10分間真空脱気して、溶存する気体を追い出した後多孔性物質に塗布した。なお、使用した多孔性物質は、透明導電性ガラスに酸化チタンの懸濁液を塗布し、焼結することにより1m²あたり1000m²の表面積を有する酸化チタン多孔性薄膜を形成した後、増感色素としてRu(II)(2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸)₂(イソチオシアン酸)₂で表されるルテニウム-ビピリジン錯体を、得られた酸化チタン薄膜1cm²当たり、40μg吸着させたものである。次に、前記の混合溶液を塗布した多孔性物質を減圧下に置くことで、多孔性物質中の気泡を除きモノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性物質の細孔内に存在させた。このようにして得られた物質をヨウ素雰囲気下に、30分間曝して高分子化合物中にヨウ素を拡散させて本発明の架橋型高分子固体電解質を用いた複合体を得た。

その後、対電極として透明導電性ガラスを圧着し、次いで側面を樹脂で封止した後リード線を取り付けて本発明の光電変換素子を得た。AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $1000\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.4V であり、短絡電流が $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.6 であり、変換効率が 0.5% であった。

【0018】実施例2

実施例1において、エチレングリコール 1g に代えて、プロピオニトリル 2g を用いること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の複合体と光電変換素子を得た。この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.56V であり、短絡電流が $0.178\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.71 であり、変換効率が 0.71% であった。

【0019】実施例3

実施例1において、エチレングリコール 1g に代えてプロピレンカーボネート 2g を用いること、ヨウ化リチウム 500mg に代えてテトラプロピルアンモニウムヨウ化ド 400mg を用いること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の複合体と光電変換素子を得た。この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.44V であり、短絡電流が $0.36\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.68 であり、変換効率が 1.1% であった。また、この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $1000\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。その結果、開放電圧が 0.49V であり、短絡電流が $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.55 であり、変換効率が 0.95% であった。

【0020】実施例4

実施例1において、エチレングリコール 1g に代えてプロピレンカーボネート 2.5g を用いること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の複合体と光電変換素子を得た。この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.50V であり、短絡電流が $0.32\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.71 であり、変換効率が 1.1% であった。

【0021】実施例5

実施例1に記載されたモノマーの混合溶液において、エチレングリコール 1g に代えて、プロピレンカーボネー

ト 3g を用いること、架橋剤としてテトラエチレングリコールジアクリレート 100mg を添加すること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の複合体と光電変換素子を得た。この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.43V であり、短絡電流が $0.23\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.69 であり、変換効率が 0.69% であった。

【0022】実施例6

モノマーとして、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350） 1g と、電解質を溶解することが出来る溶媒として、プロピレンカーボネート 2g と、重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（日本チバガイギー社製 グロキュア1173） 20mg を含有した混合溶液に、ヨウ化リチウム 500mg を溶解し 10 分間真空脱気して、溶存する気体を追い出した後多孔性物質に塗布した。なお、使用した多孔性物質は、増感色素を吸着させた酸化チタン薄膜であり、実施例1と同様のものである。混合溶液を塗布した多孔性物質を減圧下に置くことで、多孔性物質中の気泡を除きモノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性物質の細孔内に存在させた。一方、酸化還元系の残る一方のヨウ素は、溶媒中でラジカル重合したポリメタクリル酸ヘキサエチレングリコールエステル 1g とともに、塩化メチレン 5ml に溶解させた。この溶液を透明導電性ガラスに塗布し、乾燥して、対電極とした。このようにして得られた対電極を前記の複合体上に圧着し、次いで側面を樹脂で封止した後リード線を取り付けて本発明の光電変換素子を得た。この光電変換素子に、AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。本発明の光電変換素子の特性は、開放電圧が 0.42V であり、短絡電流が $0.20\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、フィルファクター（曲線因子）が 0.74 であり、変換効率が 0.64% であった。

【0023】比較例1

高分子化合物として、溶媒中でラジカル重合により予め重合した、架橋構造を有さないポリメタクリル酸ヘキサエチレングリコールエステルを 100mg 、酸化還元系として、ヨウ化リチウムを 500mg とヨウ素を 100mg をメタノール 5ml に溶解した。これを、実施例1で用いた物と同じ酸化チタン電極上に塗布し減圧下室温で 2 時間乾燥した後、対電極として透明導電性ガラスを圧着し、次いで側面を樹脂で封止した後、リード線を取り付けて、光電変換素子を得た。AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし $1000\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射

して、電流・電圧特性を測定した。その結果、開放電圧が0.27Vであり、短絡電流が0.8mA/cm²であり、フィルファクター(曲線因子)が0.55であり、変換効率が0.12%であった。また、この光電変換素子にAM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし100W/m²の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。その結果、開放電圧が0.24Vであり、短絡電流が0.09mA/cm²であり、フィルファクター(曲線因子)が0.58であり、変換効率が0.15%であった。

【0024】比較例2

比較例2は多孔性物質と電解質溶液を用いた場合の例である。実施例1で用いた物と同じ酸化チタン電極上に対電極として透明導電性ガラスを圧着し、次いで側面を樹脂で封止した後、アセトニトリルを8mlとエチレンカーボネートを32mlの混合溶液にテトラプロピルアンモニウムヨウダイドを5.7gとヨウ素を0.6gを溶解したものを電解質溶液として、注入し、注入口を樹脂により封止した。次いで、リード線を取り付けて、光電変換素子を得た。AM1.5のソーラーシミュレーターを光源とし1000W/m²の光を照射して、電流・電圧特性を測定した。開放電圧が0.5Vであり、短絡電流が7mA/cm²であり、フィルファクター(曲線因子)が0.58であり、変換効率が2%であった。

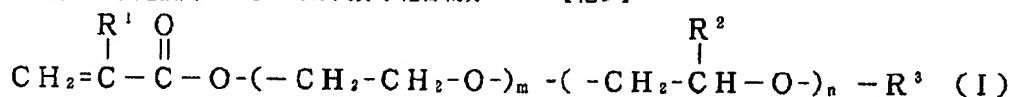
【0025】以上のことから、本発明の複合体は、比較例1のものと比較して、開放電圧が高く短絡電流も増加していることがわかった。これは、本発明の複合体では酸化チタン多孔膜の細孔内に高分子固体電解質が存在しているのに対して、比較例1のものでは高分子化合物分

子の嵩高さのために酸化チタン多孔膜の細孔内に高分子固体電解質が充分浸透していないためである。また、本発明の複合体は、多孔性物質と電解質溶液を用いる場合に比較して、充分なイオン伝導性を有し、かつ、直流電流を継続して流すことができることがわかった。さらに、本発明の複合体および光電変換素子は簡便に作成することができ、液漏れの心配がなく、しかも、機械的安定性に優れているなど有用なものであることがわかった。

【0026】

【発明の効果】本発明は、多孔性物質の細孔内に、少なくとも高分子化合物と電解質とを構成成分とする高分子固体電解質を存在させる複合体であって、電解質溶液を必要としないため、機械的強度が大きく、しかも、液漏れの心配が全くないため、長期安定性および信頼性の高いものであって、光電変換素子や電池素子などに応用することができるものである。また、本発明は、電解質が酸化還元系である複合体であって、優れたイオン伝導性を有しかつ電気的接続が良好であるため、効率よくイオンを輸送することが必要な光電変換素子に適用することができるものである。さらに、本発明は、電解質を溶解することができる溶媒を存在させた複合体であって、イオン易動度および有効キャリアー濃度が向上し、より優れたイオン伝導性を有する複合体が得られるため好ましい実施形態である。さらに好ましい実施形態として、酸化還元系としては、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物からなる一対の物質を用いること、高分子化合物としては、一般式(I)；

【化5】



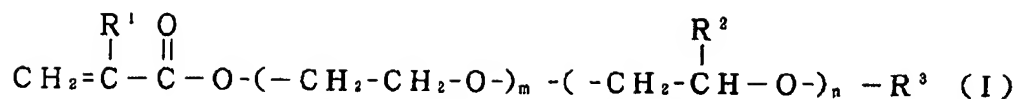
(式中、R¹、R²、R³は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、mは1以上の整数であり、nは0以上の整数であって、n/mは0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種を重合させてなる高分子化合物を用いること、また、多孔性物質としては、酸化チタンを主たる構成成分としたものであることが挙げられる。

【0027】次に、本発明は、前記の複合体の製造方法であって、モノマーと電解質とを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させて多孔性物質の細孔内に高分子固体電解質を存在させることによって、本発明の複合体を簡便かつ効率よく製造すること

ができる。また、本発明は、複合体の製造方法であって、酸化還元系の一方とモノマーとを含む混合物を多孔性物質に含浸させ、次いで、該モノマーを重合させ、次いで、前記の酸化還元系の残る一方を吸収させることによって、本発明の複合体を簡便かつ効率よく製造することができる。さらに、本発明は、前記の製造方法に用いるモノマーとして、一般式(I)；

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表されるモノマーの少なくとも一種を用いると、より優れた本発明の複合体を製造できるため好ましい実施形態である。

【0028】次に、本発明は、前記の複合体を用いてなることを特徴とする光電変換素子であって、電解質溶液を必要としないため、機械的強度が大きく、しかも、液漏れの心配が全くないため、長期安定性および信頼性の高い、太陽電池などの光電変換素子である。本発明の光

電変換素子は、多孔性物質と電解質溶液を用いた場合と同様に良好な光電変換効率を有するものであり、しかも電解質溶液を注入しこれを封止するという煩雑な工程を回避できるなど簡便かつ効率よく製造することができる。また本発明の光電変換素子は、電解質溶液を使用しないため、素子設計上の制約が減少し、自由な形状の光電変換素子を製造できる。